

21



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 199 23 084 A 1**

51 Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 23 C 22/36**

21 Aktenzeichen: 199 23 084.6  
22 Anmeldetag: 20. 5. 1999  
43 Offenlegungstag: 23. 11. 2000

DE 199 23 084 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Küpper, Stefan, Dr., 40721 Hilden, DE; Sander, Jörg,  
Dr., 42549 Velbert, DE; Hackbarth, Karsten, Dr.,  
40237 Düsseldorf, DE; Hirsch, Christina, 40599  
Düsseldorf, DE; Lachmann, Veit, 40789 Monheim,  
DE; Reeßing, Petra, 50765 Köln, DE; Seidel,  
Reinhard, Dr., 51515 Kürten, DE

56 Entgegenhaltungen:  
DE 196 54 642 A1  
DE 44 12 138 A1  
US 54 49 415  
US 54 27 632

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Chromfreies Korrosionsschutzmittel und Korrosionsschutzverfahren

57 Ein chromfreies wäßriges Korrosionsschutzmittel eignet sich zur Erzeugung dünner organischer Schichten auf Oberflächen von Stahl, metallisch beschichtetem (z. B. verzinktem oder legierungsverzinktem) Stahl sowie Aluminium. Es enthält als wesentliche Komponenten  
a.) 0,5 bis 100 g/l Hexafluoranionen des Titan(IV), Silicium(IV) und/oder Zirkon(IV),  
b.) 20 bis 100 g/l Phosphorsäure,  
c.) 0 bis 100 g/l einer oder mehrerer Verbindungen des Cobalts, Nickels, Vanadiums, Eisens, Mangans, Molybdäns oder Wolframs,  
d.) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren filmbildenden organischen Polymers oder Copolymers,  
e.) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Organophosphonsäure  
f.) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.  
Diese Zusammensetzungen sind insbesondere zur Korrosionsschutzbehandlung von Metallbändern geeignet und werden vorzugsweise so appliziert, daß auf der Oberfläche eine Trockenschicht von 0,1 bis 5 g/m<sup>2</sup> flächenbezogener Masse erzeugt wird.

DE 199 23 084 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein chromfreies organisch/anorganisches Korrosionsschutzmittel und ein Korrosionsschutzverfahren zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, die ggf. mit einer metallischen Beschichtung aus Zink, Aluminium, Kupfer, Nickel usw. versehen sind, oder aus Aluminium und seinen Legierungen. Es ist insbesondere geeignet zur Oberflächenbehandlung in Bandanlagen (coil-coating) zur Anwendung dieser Substrate im Haushalts- und Architekturbereich sowie in der Automobilindustrie.

Zum temporären Korrosionsschutz von verzinkten oder legierungsverzinkten Stahlbändern werden diese vielfach entweder einfach nur eingeölt mit Korrosionsschutzölen oder bei zu erwartenden höheren Korrosionsbeanspruchungen phosphatiert oder chromatiert. Vor der endgültigen Beschichtung mit organischen Bindemitteln (Primer, Lacken, elektro-phoretischen Lacken) folgt in der Regel ein mehrstufiger Prozeß. Für die Verwendung von verzinktem Metallband oder Aluminium und seinen Legierungen in der Haushaltsgeräte- und Architekturindustrie wird dabei, ggf. nach vorheriger Entfernung der Ölschicht, die Metalloberfläche zuerst mit einer Korrosionsschutzschicht versehen. Die beste im Stand der Technik bekannte Korrosionsschutzmaßnahme ist eine Chromatierung, bei der die Metalloberfläche mit einer Chrom (III)- und/oder Chrom (VI)-haltigen Schicht mit in der Regel etwa 5 bis 15 mg/m<sup>2</sup> Chrom überzogen wird. Eine Phosphatierung als alternative Maßnahme zum temporären Korrosionsschutz hat zweierlei Nachteile: Zum einen kann das Aussehen der Metalloberflächen in unerwünschter Weise verändert werden. Zum anderen ist eine Phosphatierung anlagentechnisch sehr aufwendig, da sie je nach Substratmaterial eine zusätzliche Aktivierungsstufe und in der Regel nach Phosphatierung eine Passivierungsstufe erfordert. Über den eigentlichen Korrosionsschutz hinaus gewährleistet die anorganische Beschichtung eine gute Haftung zum darauf aufgetragenen Primer. Der Primer wiederum beeinflusst nicht nur die Korrosionsschutzwirkung der anorganischen Konversionsschicht günstig, die Primerschicht bietet ihrerseits wiederum dem Decklack eine gute Haftgrundlage.

In zunehmendem Maße werden auch Bleche vom Bandveredler mit einer funktionellen Vorbeschichtung ausgeliefert, die die mechanische Bearbeitung wie Stanzen, Bohren, Falzen, Profilieren und/oder Tiefziehen erleichtern. Erst nach der endgültigen Montage des Werkstückes wird dieses abschließend mit einem Decklack versehen. Die funktionelle Vorbeschichtung muß dem Blech dabei neben den korrosionshemmenden auch die mechanische Bearbeitung erleichternde Eigenschaften verleihen. Zur Erzeugung dieser Schichten sind Verfahren auf der Basis chromhaltiger anorganisch/organischer Zusammensetzungen sowie chromfreie, ausschließlich organische Zubereitungen bekannt, wobei letztere nur eine eingeschränkte Korrosionsschutzwirkung haben.

In der Automobilindustrie wird zunehmend mit dünnen organischen Filmen vorbeschichtetes, verzinktes Stahlblech eingesetzt. Dieses Substrat gewährleistet einen guten Korrosionsschutz und zwar auch in Karosseriebereichen, die im üblichen Lackierprozeß nicht oder nur schwer zugänglich sind. Durch die Verwendung derartig vorbeschichteter Materialien können kostenintensive sekundäre Korrosionsschutzmaßnahmen wie Hohlraumversiegelung und Nahtabdichtung reduziert oder ganz eingespart werden. Zur Erleichterung der nachfolgenden Bearbeitungsschritte wie Punktschweißen oder Elektrotauchlackieren enthalten die organischen Filme häufig noch die elektrische Leitfähigkeit erhöhende Pigmente und Füllstoffe. Derartige Materialien sind beispielsweise unter dem Namen Durasteel<sup>TM</sup>, Bonazinc<sup>TM</sup>, Durazinc<sup>TM</sup> oder Granocoat<sup>TM</sup> bekannt. Über einer Konversionsschicht, beispielsweise einer Chromatier- oder Phosphatierschicht tragen derartig beschichtete Materialien eine dünne organische Beschichtung, die beispielsweise aus Bindemitteln auf Epoxid- oder Polyurethanharzen, Polyamiden oder Polyacrylaten bestehen. Die organischen Schichten werden in der Regel in einer Dicke von etwa 0,3 bis etwa 5 µm aufgetragen. Diese Beschichtungen der Metallbänder erfolgt in der Regel in einem anlagentechnisch aufwendigen Zweistufenprozeß, bei dem zuerst die anorganische Konversionsschicht erzeugt und anschließend in einer zweiten Behandlungsstufe der organische Polymerfilm aufgebracht wird.

Es sind bereits Versuche bekannt, einstufige Beschichtungsverfahren einzusetzen, bei denen die anorganische Konversionsbehandlung und die Beschichtung mit einem organischen Polymerfilm in einer einzigen Behandlungslösung erfolgt.

Beispielsweise beschreibt die US-A-5 344 504 ein Beschichtungsverfahren für verzinkten Stahl, bei dem das Substrat mit einer Behandlungslösung mit folgender Zusammensetzung in Kontakt gebracht wird: 0,1 bis 10 g/l einer Tetra- bzw. Hexafluorsäure von Bor, Silicium, Titan und Zirkon oder Flußsäure, etwa 0,015 bis etwa 6 g/l Kationen von Cobalt, Kupfer, Eisen, Mangan, Nickel, Strontium oder Zink und fakultativ bis zu etwa 3 g/l eines Polymers ausgewählt aus Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure und deren Estern. Der pH-Wert dieser Behandlungslösung liegt im Bereich von etwa 4 bis etwa 5.

Die WO 95/14117 beschreibt ebenfalls ein Verfahren zum Behandeln von Oberflächen aus Zink oder Aluminium oder deren Legierungen. Hierbei werden die Oberflächen mit einer Behandlungslösung mit einem pH-Wert unterhalb von 3 in Berührung gebracht, die einen Komplex zwischen einem Metalloxoion und einem Heteroion enthält. Dabei ist das Metalloxoion ausgewählt aus Molybdat, Wolframat und Vanadat. Das Heteroion ist ausgewählt aus Phosphor, Aluminium, Silicium, Mangan, Magnesium, Zirkon, Titan, Zinn, Cer und Nickel. Weiterhin enthält die Behandlungslösung einen organischen Filmbildner, der mit den übrigen Komponenten der Lösung kompatibel ist. Als Filmbildner kommen beispielsweise Polyacrylate wie insbesondere Polymere von Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, Hydroxyethylacrylat und Glycerinpropoxytriacrylat in Betracht.

Die EP-A-694 593 empfiehlt die Behandlung der Metalloberflächen mit einer Behandlungslösung, die folgende Komponenten enthält: ein organisches Polymer oder Copolymer, bei dem 0,5 bis 8% der Monomere Gruppen tragen, die mit Metallionen Verbindungen bilden können, komplexe Kationen oder Anionen von Aluminium, Calcium, Cer, Cobalt, Molybdän, Silicium, Vanadium, Zirkon, Titan, dreiwertiges Chrom und Zink, ein Oxidationsmittel wie Salpetersäure, Perchlorsäure oder Wasserstoffperoxid und eine Säure wie beispielsweise Oxalsäure, Essigsäure, Borsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure oder Salzsäure.

Die WO 95/04169 lehrt die Behandlung von Metalloberflächen mit einer Behandlungslösung, die mindestens folgende Komponenten enthält: Fluorokomplexe von Titan, Zirkon, Hafnium, Silicium, Aluminium und Bor, Metallionen ausgewählt aus Cobalt, Magnesium, Mangan, Zink, Nickel, Zinn, Kupfer, Zirkon, Eisen und Strontium, Phosphate oder

Phosphonate sowie wasserlösliche oder wasserdispergierbare organische Filmbildner.

Die EP-A-792 922 beschreibt eine chromfreie korrosionsinhibierende Beschichtungszusammensetzung für Aluminium oder Aluminiumlegierungen, die ein filmbildendes organisches Polymer sowie (i) ein Salz ausgewählt aus Estern von seltenen Erdmetallen, Alkali- oder Erdalkalivanadat und weiterhin (ii) ein Boratsalz eines Erdalkalimetalls enthält. Als bevorzugte Polymere werden beispielsweise Epoxide einschließlich Polyimid-basierte Epoxide, Polyurethane, acrylische Polymere und Alkyd-basierte Systeme genannt. Diese Beschichtungszusammensetzung muß also außer dem organischen Filmbildner zumindest ein Borat und eine weitere Komponente enthalten, die ein Vanadat sein kann.

In der EP-A-685534 wird ein Verfahren zum Schutz eines Stahlsubstrates durch einen dünnen Film eines organisch-anorganischen Hybrid-Polymers auf der Basis eines Alkoxysilans, einer weiteren kondensierbaren Organometallverbindung der Formel  $M(OR)_4$  sowie (Meth)acrylsäure und einem Polymerisationsinitiator beschrieben. Die Beschichtung wird durch thermische oder Photopolymerisation bewirkt. Als Metalle für die Organometallverbindung werden Zirkon und Titan genannt. Es wird angegeben, daß ein derartiger Film Stahlsubstrate gegen Korrosion und Oxidation schützt, außerdem soll das Substrat durch diese Beschichtung gegen Schock und andere Effekte geschützt werden.

Die WO 98/47631 beschreibt ein Verfahren zum Ausbessern defekter vorbehandelter Metalloberflächen. Dazu wird auf die defekten Metallflächen eine wässrig saure Lösung enthaltend Fluorometallat-Anionen, divalente oder tetravalente Kationen des Cobalts, Magnesiums, Mangans, Zinks, Nickels, Zinns, Kupfers, Zirconiums, Eisens und Strontium; Phosphor-enthaltende anorganische Oxoanionen und Phosphonatanionen und ein wasserlösliches und/oder wasserdispergierbares organisches Polymer und/oder ein polymerbildendes Harz. Die Schrift macht keine Angaben darüber, ob derartige Zusammensetzungen auch für die erstmalige Beschichtung von nicht vorbeschichtetem Metallband geeignet sind.

Die noch unveröffentlichte DE-A-197 54 108.9 beschreibt ein chromfreies wäßriges Korrosionsschutzmittel zur Behandlung von Oberflächen aus verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl sowie aus Aluminium. Es enthält als wesentliche Komponenten Hexafluoro-Anionen des Titans und/oder Zircons, Vanadiumionen, Cobaltionen, Phosphorsäure sowie vorzugsweise zusätzlich einen organischen Filmbildner, insbesondere auf Polyacrylat-Basis. Dieses Korrosionsschutzmittel ist insbesondere zur Korrosionsschutzbehandlung von Metallbändern geeignet.

Trotz des umfangreichen Stands der Technik besteht weiterhin Bedarf an verbesserten Beschichtungsverfahren für Metalloberflächen, bei denen eine anorganische Passivierschicht und im gleichen Behandlungsschritt zusätzlich eine dünne organische Polymerschicht auf die Metalloberflächen aufgebracht werden. Die Beschichtung soll das Ausstanzen und Umformen der Bauteile aus den beschichteten Metallbändern erleichtern. Weiterhin sollen die Schichten der Metallsubstrate die weiteren Fertigungsschritte bis zum Zusammenbau der Produkte wie beispielsweise Reinigen, ggf. Phosphatieren, Nieten, Schweißen überstehen und entweder direkt mit einem Decklack überlackierbar sein oder durch Elektrotauchlackierung beschichtbar sein. Aus Gründen des Umwelt- und Arbeitsschutzes soll das Behandlungsverfahren ohne den Einsatz von Chromverbindungen und möglichst auch unter Ausschluß von organischen Lösungsmitteln durchführbar sein. Hauptanwendungsfelder sind die eingangs erwähnte Haushaltsgeräte- und Architekturindustrie sowie die Automobilindustrie. Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen. Sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung eines chromfreien Korrosionsschutzmittels, enthaltend Wasser und

- a) 0,5 bis 100 g/l Hexafluoroanionen des Titan (IV), Silicium (IV) und/oder Zirkon (IV)
- b) 0 bis 100 g/l Phosphorsäure
- c) 0 bis 100 g/l einer oder mehrerer Verbindungen des Cobalts, Nickels, Vanadiums, Eisens, Mangans, Molybdäns oder Wolframs
- d) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren filmbildenden organischen Polymers oder Copolymers (bezogen auf Aktivsubstanz)
- e) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Organophosphonsäure
- f) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von Stahl, der ggf. mit einer metallischen Beschichtung aus Zink, Aluminium, Kupfer, Nickel oder ähnlichen Metallen versehen ist, oder Aluminium oder dessen Legierungen, das die folgenden wesentlichen Verfahrensschritte beinhaltet:

- a) die Oberfläche des Substrats wird für eine Zeitdauer zwischen 0,5 und 60 Sekunden bei einer Behandlungstemperatur zwischen 10 und 50°C, vorzugsweise 15 und 35°C mit einem Korrosionsschutzmittel der oben genannten Art in Kontakt gebracht; die Behandlungstemperatur kann durch Wärmezufuhr über das Werkstück oder die Behandlungslösung eingestellt werden,
- b) das überschüssige Korrosionsschutzmittel wird ggf. von der Oberfläche entfernt und
- c) durch geeignete Wärmezufuhr wird für einen Zeitraum von 1 bis 120 Sekunden erwärmt, wobei Peak-Metal-Temperaturen zwischen 50°C und 150°C erreicht werden sollen, wobei gleichzeitig eine Vernetzung des polymeren Films und seine Verankerung auf der Metalloberfläche stattfindet.

In bevorzugter Weise wird das Korrosionsschutzmittel durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer- oder Walzapplikationen auf die Werkstück-, bevorzugt Metallbandoberfläche, aufgebracht.

Die bevorzugten Konzentrationsbereiche der Komponenten a) bis e) des Korrosionsschutzmittels sind:

- a) 5–50 g/l Hexafluoroanionen des Titan (IV), Silicium (IV) und/oder Zirkon (IV),
- b) 0–50 g/l Phosphorsäure,
- c) 0–40 g/l, Ionen des Cobalts, Nickels, Vanadiums, Eisens, Mangans, Molybdäns, Wolframs,
- d) 5–30 Gew.-% eines oder mehrerer filmbildender organischer Polymere oder Copolymere (bezogen auf die Aktivsubstanz)

e) 0,1–10 Gew.-% einer Organophosphonsäure.

Der pH-Wert des Korrosionsschutzmittels liegt im Bereich von 0,5 bis 4,0, vorzugsweise im Bereich von 0,7 bis 2,5. Ein derartig saures Mittel löst die zu behandelnden Metalloberflächen an, so daß ein Behandlungsbad, das bereits einige Zeit in Verwendung ist, zusätzlich Kationen enthalten kann, die aus den behandelten metallischen Substraten stammen.

Beispiele hierfür sind Zink, Aluminium, Eisen, Nickel, Silicium, Blei und Kupfer.

Dem Fachmann ist geläufig, daß die vorstehend genannten Komponenten, insbesondere die anorganischen Verbindungen, Reaktionen miteinander eingehen können, so daß sie in der Behandlungslösung in der Form vorliegen, die unter den genannten Bedingungen für den pH-Wert stabil sind.

Beispielsweise werden die Hexafluoroanionen teilweise in Form der freien Säure vorliegen.

Als filmbildende organische Polymere oder Copolymere eignen sich eine Vielzahl von Verbindungen, sie müssen jedoch zwei wesentlichen Auswahlkriterien genügen: Zum einen müssen sie in der stark sauren wäßrigen Lösung, die außerdem mehrwertige anorganische Ionen enthält, in ausreichender Konzentration löslich oder dispergierbar sein, ohne daß es zur Koagulation und/oder Ausfällung der polymeren Bestandteile kommt. Zum anderen müssen sie zumindestens anteilig vernetzungsfähige Gruppen enthalten, die es erlauben, die Polymerschicht in kurzer Zeit durch Wärmezufuhr ausreichend zu vernetzen und mit dem Substrat haftend zu verbinden.

Konkrete Beispiele für die filmbildenden Polymeren sind Epoxidharze, Aminoplastharze (z. B. Melamin-Formaldehyd-Harze, Harnstoff-Formaldehydharze), Tannine, Phenol-Formaldehyd-Harze, Polymere des Vinylphenols mit ausreichenden Alkyl- oder substituierten Alkylaminomethylgruppen am phenolischen Ring, um für eine Wasserlöslichkeit oder Wasserdispergierbarkeit des Polymers zu sorgen. Weitere Beispiele sind wasserlösliche oder wasserdispergierbare Polyurethanpolymere, Acrylat-Homo- und insbesondere Copolymer-Dispersionen, Methacrylat-Homo- und/oder Copolymer-Dispersionen sowie Butadien-Copolymer-Dispersionen oder Styrol-Copolymerdispersionen. Insbesondere die Copolymeren auf Basis olefinisch ungesättigter Monomere können dabei an sich bekannte vernetzungsfähige Comonomere enthalten. Beispielfhaft erwähnt seien Acrylsäure, Methacrylsäure, Glycidyl-(meth)acrylat, Acrylamid, N-Methylolacrylamid, N,N-Bis-alkoxymethyl (meth)acrylamid und ähnliche thermisch vernetzbare Gruppen, wobei die Alkoxygruppe 1 bis 4 C-Atome haben kann. Weiterhin können an sich bekannte Vernetzer in Form von Epoxidharzen, Harnstoffderivaten, oder (blockierten) Polyisocyanaten oder deren oligomere Derivate Verwendung finden. Besonders bevorzugt sind dabei selbst vernetzende oder fremd vernetzbare (Meth)acrylat-Dispersionen bzw. Emulsionen oder deren Kombination mit Epoxidharzen und/oder Copolymeren des 4-Hydroxystyrols. Die letztgenannten Copolymeren können durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden:  $y-(R^1-N-R^2\text{-Aminomethyl})\text{-4-Hydroxy-Styrol}$ , wobei  $y$  2, 3, 5 oder 6 und  $R^1$  eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist, vorzugsweise eine Methylgruppe und  $R^2$  durch die folgende allgemeine Formel dargestellt werden kann:  $H(CHOH)_nCH_2$ , wobei  $n$  eine ganze Zahl zwischen 1 und 7 vorzugsweise zwischen 3 und 5 ist. Das durchschnittliche Molekulargewicht der vorgenannten Polymeren liegt dabei normalerweise im Bereich zwischen 600 und 20.000, vorzugsweise zwischen 800 und 6.000. Dabei sind die Molekulargewichte von wasserlöslichen Polymeren eher im unteren Bereich zu finden, während die Molekulargewichte der wasserdispergierbaren Polymeren in der Regel im mittleren bis oberen Bereich zu finden sind. Weitere geeignete filmbildende organische (Co)polymere sind in T. Brock, M. Groteklaes, P. Mische, "Lehrbuch der Lacktechnologie", Vincentz-Verlag, 1998 in Kapitel 2.1.4 bzw. Kapitel 3.5 genannt. Die dort genannten Bindemittel sind ausdrücklich Bestandteil dieser Anmeldung.

Ein weiterer wichtiger Bestandteil der Zusammensetzungen sind Organophosphonsäuren, konkrete Beispiele sind die folgenden Phosphonsäuren und Diphosphonsäuren:

- 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure
- 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure · 2 H<sub>2</sub>O
- p-Hydroxyphenyl-1-aminomethan-1,1-diphosphonsäure
- p-Hydroxyphenyl-1-hydroxymethan-1,1-diphosphonsäure · H<sub>2</sub>O
- 1-Hydroxy-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure · H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>-Salz
- 1-Hydroxyphenylmethan-1,1-diphosphonsäure · H<sub>2</sub>O
- 1-Amino-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure
- 4-Aminophenyl-1-hydroxymethan-1,1-diphosphonsäure · H<sub>2</sub>O
- p-Aminophenyl-1-aminomethan-1,1-diphosphonsäure
- p-Chlor-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure
- 1-Chlor-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure · 2 H<sub>2</sub>O
- p-Chlor phenyl-1-hydroxymethan-1,1-diphosphonsäure · 2 H<sub>2</sub>O
- 1-Chlor phenylmethan-1,1-diphosphonsäure · H<sub>2</sub>O
- p-Chlor phenyl-1-Chlormethan-1,1-diphosphonsäure
- 4-Chlor phenyl-1-chlormethandiphosphonsäure · 2 H<sub>2</sub>O
- p-Hydroxyphenylaminomethylendiphosphonsäure, Dinatriumsalz
- p-Hydroxyphenyl-1-aminomethan-1,1-diphosphonsäure, methylolhaltig
- 3,4-Dimethylphenyl-1-chlormethandiphosphonsäure
- 3,4-Dimethylphenyl-1-hydroxymethandiphosphonsäure
- 3,4-Dimethylphenylaminomethandiphosphonsäure
- 3,4-Dimethylphenyl-1-Chlormethan-1,1-diphosphonsäure · 2 H<sub>2</sub>O
- 4-Dimethylaminophenyl-1-hydroxymethandiphosphonsäure
- 4-(N-Benzyl-N,N-dimethylamino)-phenyl-1-hydroxymethandiphosphonsäure
- 4-Trimethylaminophenyl-1-hydroxymethandiphosphonsäure
- 3,4,5-Trimethoxyphenyl-1-aminomethan-1,1-diphosphonsäure
- 1-Bis-(N-hydroxymethyl)-amino-1-phenylmethan-1,1-diphosphonsäure
- 3,5-Dichlor-4-hydroxyphenyl-hydroxymethandiphosphonsäure

|                                                                                      |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3,5-Dibrom-4-hydroxyphenyl-aminomethandiphosphonsäure                                |    |
| 1-Amino-1-cyclohexylmethan-diphosphonsäure                                           |    |
| 1-Hydroxy-1-cyclohexylmethan-1,1-diphosphonsäure, Natriumsalz                        |    |
| 1-Hydroxy-1-cyclohexylmethan-1,1-diphosphonsäure, Trinatriumsalz                     |    |
| [4-(Aminomethyl)-cyclohexyl]-1-hydroxymethan-1,1-diphosphonsäure                     | 5  |
| 4-Methoxybenzoylacetonitril, phosphoryliert                                          |    |
| N-(Hydroxymethyl)-1-aminoethan-1,1-diphosphonsäure                                   |    |
| 1,3-Diaminopropan-1,1-diphosphonsäure                                                |    |
| 3-Dimethylamino-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure                                    |    |
| 3-Monomethylamino-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure                                  | 10 |
| 3-(N-Dodecylamino)-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure                                 |    |
| 3-(N,N-Dodecylmethylamino)-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure                         |    |
| 3-(N-Dodecylamino)-1-aminopropan-1,1-diphosphonsäure · HX (X = Halogen)              |    |
| 3-(N-Dimethyldodecylamino)-1-aminopropan-diphosphonsäure · Methyljodid               |    |
| 2-Amino-2-methyl-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure                                 | 15 |
| 3-Amino-1-hydroxy-3-phenylpropan-1,1-diphosphonsäure                                 |    |
| 3-Amino-3-phenyl-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure                                 |    |
| 3-Diethylamino-1-hydroxypropan-diphosphonsäure                                       |    |
| 3-N,N-Dimethylamino-1-hydroxypropan-diphosphonsäure                                  |    |
| 3-N-bis-(hydroxyethyl)-amino-1-hydroxypropan-diphosphonsäure                         | 20 |
| 3-(N-Dodecylamino)-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure                               |    |
| 1,3-Dihydroxy-3-phenylpropan-diphosphonsäure                                         |    |
| 3-N,N-Dimethylaminopropionsäure · HCl                                                |    |
| 3-Dimethylamino-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, Na-salz                         |    |
| 1,3-Dihydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, Dinatriumsalz                               | 25 |
| 1-Hydroxy-3-diethylaminopropan-1,1-diphosphonsäure, Natriumsalz                      |    |
| 1,3-Dihydroxy-3-phenylpropan-1,1-diphosphonsäure, Dinatriumsalz                      |    |
| 1,3-Diaminobutan-1,1-diphosphonsäure                                                 |    |
| 1-Hydroxy-3-aminobutan-1,1-diphosphonsäure                                           |    |
| 3-Monoethylamino-1-aminobutan-diphosphonsäure                                        | 30 |
| 4-Amino-1-hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure                                           |    |
| 4-N,N-Dimethylamino-1-hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure                               |    |
| 6-Amino-1-hydroxyhexan-1,1-diphosphonsäure                                           |    |
| 1,6-Dihydroxyhexan-1,1-diphosphonsäure                                               |    |
| 1,6-Dihydroxyhexan-1,1-diphosphonsäure, Dinatriumsalz                                |    |
| 1,11-Dihydroxyundecan-1,1-diphosphonsäure                                            | 35 |
| 11-Amino-1-hydroxyundecan-1,1-diphosphonsäure                                        |    |
| n-Propylphosphonsäure                                                                |    |
| Butyl-1-phosphonsäure                                                                |    |
| Hexyl-1-phosphonsäure                                                                |    |
| Octyl-1-phosphonsäure                                                                | 40 |
| Decan-1-phosphonsäure                                                                |    |
| Dodecyl-1-phosphonsäure                                                              |    |
| Tetradecyl-1-phosphonsäure                                                           |    |
| Octadecyl-1-phosphonsäure                                                            |    |
| Octadecanmonophosphonsäure, Natriumsalz                                              | 45 |
| Eicosanmonophosphonsäure, Natriumsalz                                                |    |
| t-1,2-Diaminocyclohexantetrakis(methylenphosphonsäure)                               |    |
| Glucamin-bis(methylenphosphonsäure)                                                  |    |
| Glucamin-bis(methylenphosphonsäure), Natriumsalz                                     |    |
| 1-Ureidoethan-1,1-diphosphonsäure                                                    | 50 |
| methylenphosphonyliertes Uramil                                                      |    |
| Pyrimidyl-2-aminomethandiphosphonsäure                                               |    |
| Pyridyl-2-aminomethylendiphosphonsäure                                               |    |
| N,N'-Dimethylureidomethandiphosphonsäure                                             |    |
| N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin-N,N',N'-trismethylenphosphonsäure                    | 55 |
| N-(2-Hydroxyethyl)ethylendiamin-N,N',N'-trismethylenphosphonsäure · H <sub>2</sub> O |    |
| Aminoessigsäure-N,N-dimethylenphosphonsäure                                          |    |
| 1,2-Diaminopropanetetrakis(methylenphosphonsäure)                                    |    |
| 2-Hydroxypropan-1,3-diamintetrakis(methylenphosphonsäure)                            |    |
| 5-Hydroxy-3-oxa-1-aminopentan-bis(methylenphosphonsäure)                             | 60 |
| Imino-bis(methylenphosphonsäure)                                                     |    |
| Nitrosamin der Imino-bis(methylenphosphonsäure)                                      |    |
| Nitrosamin der Imino-bis(methylenphosphonsäure), Dinatriumsalz                       |    |
| Y,Y-Diphosphono-N-methylbutyrolactam                                                 |    |
| Amidinomethylendiphosphonsäure                                                       | 65 |
| Formylaminomethandiphosphonsäure                                                     |    |
| 2-Iminopiperidon-6,6-diphosphonsäure · H <sub>2</sub> O                              |    |
| 2-Iminopyrrolidon-5,5-diphosphonsäure                                                |    |

- N,N'-Dimethyliminopyrrolidon-5,5-diphosphonsäure  
 1-Methyl-2-pyrrolidon-5,5-diphosphonsäure  
 Aminodiessigsäure-N-Methylphosphonsäure  
 1,3-Dihydroxy-2-methylpropan-N,N-dimethylenphosphonsäure  
 5 1,2-Dihydroxypropan-3-amino-bis(methylenphosphonsäure)  
 2-Hydroxypropan-1,3-diamintetrakis-(methylenphosphonsäure)  
 3,6-Dioxa-1,8-diaminooctan-tetrakis-(methylenphosphonsäure)  
 1,5-Diaminopentantetrakis(methylenphosphonsäure)  
 Methylamino-dimethylenphosphonsäure  
 10 N-Hexylamino-dimethylenphosphonsäure  
 Decylamino-dimethylenphosphonsäure  
 3-Picolylaminodimethylenphosphonsäure · H<sub>2</sub>O  
 Methanphosphonsäure  
 Methandiphosphonsäure  
 15 Methandiphosphonsäure · H<sub>2</sub>O, Dinatriumsalz  
 Dichlormethandiphosphonsäure · 5 H<sub>2</sub>O, Dinatriumsalz  
 Dichlormethandiphosphonsäure-tetraisopropylester  
 1,1-Diphosphonethan-2carbonsäure-  
 Ethan-1,1-diphosphonsäure  
 20 Ethan-1,1-diphosphonsäure, Tetranatriumsalz  
 Ethan-1,2-diphosphonsäure  
 Ethan-1,1,2-triphosphonsäure  
 Ethylendiphosphonsäure, Tetranatriumsalz  
 1,2-Diphosphonethan-1,2-dicarbonssäure  
 25 1,2-Diphosphonethan-1,2-dicarbonssäure · 2 H<sub>2</sub>O  
 Ethan-1,1,2,2-tetraphosphonsäure · H<sub>2</sub>O, Hexaguanidinsalz  
 Ethan-1,1,2,2-tetraphosphonsäure, Hexaguanidinsalz  
 Ethan-1,1,2,2-tetraphosphonsäure, Guanidinsalz  
 1-Phosphonoethan-1,2,2-tricarbonssäure, Kaliumsalz  
 30 Phosphonoessigsäure  
 α-Chlor-α-phosphonoessigsäure  
 α-Phosphonoessigsäure  
 1-Phosphonopropan-2,3-dicarbonssäure  
 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonssäure, Pentanatriumsalz  
 35 1-Phosphonopropan-1,2,3-tricarbonssäure · H<sub>2</sub>O  
 Propan-1,1,3,3-tetraphosphonsäuresäure, Hexanatriumsalz  
 Aminomethandiphosphonsäure  
 Dimethylaminomethandiphosphonsäure  
 N-Decylaminomethan-1,1-diphosphonsäure  
 40 N-Decylaminomethandiphosphonsäure  
 N,N-Dimethylaminomethandiphosphonsäure-monohydrat  
 Dimethylaminomethandiphosphonsäure, Dinatriumsalz  
 N-Decylaminomethandiphosphonsäure, Tetranatriumsalz  
 1-Aminoethan-1,1-diphosphonsäure  
 45 1-Amino-2-chlorethan-1,1-diphosphonsäure  
 1-Amino-2-phenylethan-1,1-diphosphonsäure  
 1-Monomethylaminoethan-1,1-diphosphonsäure  
 N-Monohydroxymethylaminoethan-1,1-diphosphonsäure  
 1-Aminopropan-1,1-diphosphonsäure  
 50 1-Aminopropan-1,1,3-triphosphonsäure  
 1-Aminobutan-1,1-diphosphonsäure  
 1-Aminohexan-1,1-diphosphonsäure  
 1-Aminodecan-1,1-diphosphonsäure  
 1-Aminohexadecan-1,1-diphosphonsäure  
 55 1-Isononanoylamido-1,1-dimethylmethanphosphonsäure  
 Stearinsäureamido-1,1-dimethylenmethanphosphonsäure  
 Kokosfettsäureamido-1,1-dimethylenmethanphosphonsäure  
 Isononansäureamido-1,1-diethylmethanphosphonsäure  
 1-Aminohexyl-1-phosphonsäure  
 60 1-Aminooctyl-1-phosphonsäure  
 1-Hydroxyoctyl-1-phosphonsäure  
 1-Hydroxydecyl-1-phosphonsäure  
 1-Aminodecyl-1-phosphonsäure  
 1-Hydroxydecyl/dodecyl-1-phosphonsäure  
 65 1-Hydroxy-1-dodecyl-1-phosphonsäure  
 1-Hydroxy-dodecan-1-phosphonsäure  
 1-Hydroxy-3,6,9-trioxadecan-1,1-diphosphonsäure, Trinatriumsalz  
 12-Hydroxy-12-phosphonostearinsäure, Natriumsalz

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Cocosalkylaminobis(methylenphosphonsäure)<br>phosphonylierte Polyglycoldisäure          |    |
| 4-Ethyl-4-methyl-3-oxo-1-aminohexan-1,1-diphosphonsäure                                 |    |
| 1-Hydroxy-3-oxo-4-ethyl-4-methylhexan-1,1-diphosphonsäure                               |    |
| 1-Amino-4-ethyl-4-methyl-3-oxohexan-1,1-diphosphonsäure                                 | 5  |
| 1-Hydroxy-3-oxo-4-ethyl-4-methylhexan-1,1-diphosphonsäure · 1 H <sub>2</sub> O, Na-Salz |    |
| 4-Ethyl-4-methyl-3-oxohex-1-en-1,1-diphosphonsäure                                      |    |
| 4-Methyl-4-ethyl-3-oxohex-1-en-1,1-diphosphonsäure, Na <sub>4</sub> -Salz               |    |
| 1-Amino-3-oxo-4,4-dimethylheptan-1,1-diphosphonsäure                                    |    |
| 1-Hydroxy-3-oxo-4,4-dimethylheptan-1,1-diphosphonsäure · H <sub>2</sub> O, Na-Salz      | 10 |
| 4,4-Dimethyl-3-oxo-hept-1-en-1,1-diphosphonsäure                                        |    |
| 4,4-Dimethyl-3-oxo-hept-1-en-1,1-diphosphonsäure, Na-Salz                               |    |
| 1-Amino-3-oxo-4,4-dimethyldecan-1,1-diphosphonsäure                                     |    |
| Aminomethanmonophosphonsäure                                                            |    |
| Tolylaminomethanphosphonsäure                                                           | 15 |
| p-Hydroxyphenyl-1-aminomethanphosphonsäure-semihydrochlorid                             |    |
| N-Ethylamino-(phenylmethandiphosphonsäure)                                              |    |
| 1-Benzylamino-1-phenylmethan-1-phosphonsäure                                            |    |
| 1-Hydroxyethanmonophosphonsäure                                                         |    |
| 1-Hydroxyethan-1-monophosphonsäure, Dinatriumsalz                                       | 20 |
| 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP)                                               |    |
| 2-[Benzimidazolyl-(2,2)-]ethandiphosphonsäure-monohydrat                                |    |
| 2-[Benzimidazolyl-(2,2)-]ethandiphosphonsäure                                           |    |
| N-Carboxymethan-1-aminoethan-1,1-diphosphonsäure                                        |    |
| 1,5-Diaminopentan-1,1,5,5-tetraphosphonsäure-trihydrat                                  | 25 |
| α-Octadecyl-phosphonobernsteinsäure                                                     |    |
| α-N-Dodecylaminobenzylphosphonsäure                                                     |    |
| β-Trifluormethyl-β-phosphonobuttersäure                                                 |    |
| 1-Decylpyrrolidon-2,2-diphosphonsäure                                                   |    |
| Pyrrolidon-5,5-diphosphonsäure                                                          | 30 |
| 2,2-Diphosphono-N-decylpyrrolidon                                                       |    |
| Y,Y-Diphosphono-N-methylbutyrolactam                                                    |    |
| Benzolphosphonigsäure                                                                   |    |
| 1,4-Thiazindioxid-N-methandiphosphonsäure                                               |    |
| p-(1,4-Thiazindioxid)-N-phenyl-hydroxymethandiphosphonsäure                             | 35 |
| α-(1,4-Thiazindioxid)-N-ethan-α,α-diphosphonsäure                                       |    |
| 3-(1,4-Thiazindioxid)-N-1-hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure                             |    |
| 6-(1,4-Thiazindioxid)-N-1-hydroxyhexan-1,1-diphosphonsäure                              |    |
| 11-(1,4-Thiazindioxid)-N-1-hydroxyundecan-1,1-diphosphonsäure                           |    |
| Phosphonomethansulfonsäure, Trinatriumsalz-trihydrat                                    | 40 |
| Bis(methylenphosphono)aminoethansulfonsäure                                             |    |
| Tris(methylenphosphono)-acetamido-aminoethansulfonsäure                                 |    |
| Azacyclopentan-2,2-diphosphonsäure                                                      |    |
| N-Methylazacyclopentan-2,2-diphosphonsäure                                              |    |
| N-Decylazacyclopentan-2,2-diphosphonsäure                                               | 45 |
| N-Tetradecylazacyclopentan-2,2-diphosphonsäure                                          |    |
| Azacyclohexan-2,2-diphosphonsäure                                                       |    |
| 1-(4,5-Dihydro-3H-pyrrol-2-yl)-pyrrolidinylden-2,2-diphosphonsäure                      |    |
| Hydroxymethandiphosphonsäure, Dinatriumsalz                                             |    |
| 1-Oxaethan-1,2-diphosphonsäure-undecanhydrat, Tetranatriumsalz                          | 50 |
| 1-Hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure                                                     |    |
| 1-Hydroxypropan-1,1-diphosphonsäure, Tetranatriumsalz                                   |    |
| 1-Hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure-heptadecanhydrat                                     |    |
| 1-Hydroxybutan-1,1-diphosphonsäure, Trinatriumsalz                                      |    |
| 1-Hydroxypentan-1,1-diphosphonsäure, Tetranatriumsalz                                   | 55 |
| 1-Hydroxyoctan-1,1-diphosphonsäure, Tetranatriumsalz                                    |    |
| cyclische Tetraphosphonsäure, Tetranatriumsalz                                          |    |
| Hexamethylester der cyclischen Tetraphosphonsäure                                       |    |
| Hexamethylester der cyclischen Tetraphosphonsäure                                       |    |
| cyclische HEDP-tetradecanhydrat, Hexanatriumsalz.                                       | 60 |

In bevorzugter Weise werden solche Vertreter dieser Stoffklasse verwendet, die mindestens eine Phosphonsäuregruppe und mindestens eine polare funktionelle Gruppe enthalten.

Als weitere Additive können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen Leitfähigkeitspigmente oder leitfähige Füllstoffe enthalten wie z. B. Eisenphosphid (Ferrophos), Vanadiumcarbid, Titanitrid, Ruß, Graphit, Molybdändisulfid oder mit Zinn oder Antimon dotiertes Bariumsulfat. Eisenphosphid ist dabei besonders bevorzugt. Die Leitfähigkeitspigmente oder Füllstoffe werden zur Verbesserung der Schweißbarkeit oder zur Verbesserung der Beschichtung mit Elektrottauchlacken zugesetzt. Zusätzlich können Kieselsäure-Suspensionen – insbesondere bei der Verwendung der Korrosionsschutzmittel für Aluminiumsubstrate – eingesetzt werden. Diese anorganischen Hilfsstoffe sollen in feinverteilter

Form vorliegen, das heißt ihre mittleren Teilchendurchmesser betragen zwischen 0,005 und 5 µm, vorzugsweise zwischen 0,05 und 2,5 µm. Die Hilfsstoffe werden in Anteilen zwischen 0,1 und 30 Gew.-% verwendet.

Weiterhin können die Zusammensetzungen Additive zur Verbesserung des Umformverhaltens enthalten, dies sind beispielsweise wachsbasierte Derivate auf Basis von natürlichen oder syntetischen Wachsen, z. B. Polyethylen-, Polytetrafluorethylen (PTFE)-Wachse oder Wachlderivate.

Der pH-Wert der Anwendungslösungen – das heißt der ursprünglichen Zusammensetzung oder einer weiter mit Wasser verdünnten Variante – liegt zwischen 0,5 und 4,0 vorzugsweise zwischen 0,7 und 2,5. Bei Anwendung insbesondere auf Metallbandoberflächen wird die Anwendungslösung in an sich bekannter Weise durch Walzenapplikation (Chem-Coating), Abstreifen, Tauchen/Abquetschen oder Spritzen/Abquetschen auf ein – ggf. metallisch beschichtetes – Stahlband bzw. (legiertes) Aluminiumband aufgebracht. Die Anwendung erfolgt bei Temperaturen zwischen 10 und 50°C, vorzugsweise zwischen 15 und 35°C. Die Temperatur kann durch Wärmezufuhr über das Werkstück oder die Behandlungslösung eingestellt werden. Anschließend findet durch geeignete Wärmezuführung gleichzeitig die Bildung eines Films und die Vernetzung dieses Films sowie die Verankerung auf der metallischen Oberfläche statt. Hierzu sind während einer Zeitdauer zwischen 1 und 120 Sekunden, vorzugsweise zwischen 1 und 30 Sekunden, Peak-Metal-Temperaturen (PMT) von 50 bis 150°C zu erreichen. Die flächenbezogene Masse der Beschichtung nach erfolgter Trocknung beträgt dabei 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2,0 g/m<sup>2</sup>.

Die so erzeugten Schichten können dabei mit den in der Haushaltsgeräte- und/oder Architekturindustrie üblichen Lacksystemen beschichtet werden, das heißt es kann ein Flüssig-Primer mit nachfolgender Beschichtung mit einem Flüssig-Decklack eingesetzt werden, es kann auch eine Pulverbeschichtung mit einem Einschichtlack vorgenommen werden. Weiterhin kann die erfindungsgemäße Korrosionsschutzschicht sofort, das heißt ohne Primerbehandlung, mit typischen Band-Decklacken beschichtet werden. Die so erzeugten Schichten schützen das Blech und geben ausreichenden Korrosionsschutz. So wird beispielsweise bei der Beschichtung von (legierungs)verzinktem Stahl ein Salzsprühtest gemäß DIN 50021 SS von mehr als 250 Stunden überstanden. Ebenso wird für (legiertes) Aluminium ein Salzsprühtest von mehr als 250 Stunden gemäß DIN 50021 ESS erfolgreich bestanden. Auch ein Klimatest gemäß DIN 50017 KK für (legierungs)verzinkten Stahl wird mehr als 3 Wochen ohne Weißrostbildung überstanden. Die Korrosionsbeständigkeit von Materialien, die mit der erfindungsgemäßen Korrosionsschutzzusammensetzung behandelt wurden, erreicht dabei mit oder ohne eine Primerbeschichtung die mit einer konventionellen Behandlung erzielbaren Werte. Das Umformverhalten ist gegenüber nicht erfindungsgemäß beschichteten Substraten verbessert, weiterhin können die erfindungsgemäß beschichteten Substrate unter den gleichen Bedingungen und mit dem gleichen Ergebnis kataphoretisch lackiert werden wie automobiltypisch phosphatiertes Material. Das erfindungsgemäße Verfahren kann auch an die Stelle herkömmlicher Chromatierungs- und Phosphatierungsverfahren treten, wenn nachfolgend eine Beschichtung mit einer weiteren Korrosionsschutzschicht wie Granocoat<sup>TM</sup> und dergleichen erfolgen soll.

Erfolgt die erfindungsgemäße Behandlung unmittelbar nach einer metallischen Oberflächenveredlung, z. B. einer elektrolytischen Verzinkung oder einer Schmelztauchverzinkung von Stahlbändern, so können die Bänder ohne vorherige Reinigung mit der erfindungsgemäßen Behandlungslösung bzw. -dispersion in Kontakt gebracht werden. Wurden die zu behandelnden Metallbänder vor der erfindungsgemäßen Beschichtung jedoch gelagert und/oder transportiert, so sind sie in der Regel mit Korrosionsschutzölen versehen oder zumindest so weitgehend verschmutzt, daß eine Reinigung vor der erfindungsgemäßen Beschichtung erforderlich ist. Dies kann mit gebräuchlichen schwach bis stark alkalischen Reinigern, bei Aluminium und seinen Legierungen auch mit sauren Reinigern erfolgen.

Bei der Anwendung auf Aluminium und Aluminiumlegierungen kann die erfindungsgemäße Korrosionsschutz-Zusammensetzung auch sehr niedrige Konzentrationen an Organophosphonsäure enthalten und ggf. frei von Organophosphonsäuren sein.

Nachfolgend soll die Erfindung anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden. Bei den Zusammensetzungen sind dabei alle Mengenangaben Gewichtsteile, wenn nicht anders angegeben.

Die in der Tabelle 1 aufgeführten einzelnen Komponenten werden dabei in der Regel in der genannten Reihenfolge bei Raumtemperatur gemischt.



Tabelle 1

| Beispiel                                            | 1      | 2      | 3      | 4                 | 5                 | 6      | 7      | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   | 15                |
|-----------------------------------------------------|--------|--------|--------|-------------------|-------------------|--------|--------|------|------|------|------|------|------|------|-------------------|
| VE-Wasser                                           | 73,5   | 62,4   | 50,6   | 74,6              | 75,8              | 53,0   | 53,6   | 62,0 | 52,6 | 62,0 | 52,7 | 53,2 | 52,6 | 52,0 | 74,5              |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (75%)                | 3,5    | 3,5    | 2,4    | -                 | -                 | 6,3    | 3,5    | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | 3,5  | -                 |
| H <sub>2</sub> TiF <sub>6</sub> (50%) <sup>1)</sup> | 5,0    | 5,0    | 5,0    | 1,8               | 1,4               | 4,5    | 5,0    | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 1,8               |
| modifiziertes Polyvinylphenol 2.)                   | 5,0    | 5,0    | 3,6    | 2,6               | 2,0               | 3,2    | 5,0    | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 5,0  | 2,6               |
| MnCO <sub>3</sub>                                   | -      | 2,1    | 2,1    | -                 | -                 | -      | -      | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -                 |
| SiO <sub>2</sub> <sup>3)</sup>                      | -      | -      | -      | 0,7               | 0,6               | -      | -      | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 0,7               |
| basisches Zr-Carbonat                               | -      | -      | -      | 0,3               | 0,2               | -      | -      | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 0,3               |
| (Meth)acrylat-Copolymer <sup>4)</sup>               | -      | -      | -      | 20,0              | 20,0              | -      | -      | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 20,0              |
| (Meth)acrylat-Copolymer <sup>5)</sup>               | 13,0   | 22,0   | 36,3   | -                 | -                 | 30,4   | 30,0   | 18,0 | 28,0 | 18,0 | 28,0 | 28,0 | 28,0 | 33,0 | -                 |
| Wachseulsion <sup>6)</sup>                          | -      | -      | -      | -                 | -                 | 2,6    | 2,9    | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | 2,9  | -    | -                 |
| Organophosphonsäuren <sup>7)</sup>                  | -      | -      | -      | -                 | -                 | -      | -      | 3,6  | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -                 |
| 1-Aminopropan-1,1-diphosphonsäure                   | -      | -      | -      | -                 | -                 | -      | -      | -    | 3,0  | -    | -    | -    | -    | -    | -                 |
| Aminotrimethylenphosphonsäure                       | -      | -      | -      | -                 | -                 | -      | -      | -    | -    | 3,6  | -    | -    | -    | -    | 0,1               |
| 1-Hydroxiethan-1,1-diphosphonsäure                  | -      | -      | -      | -                 | -                 | -      | -      | -    | -    | -    | 2,9  | -    | -    | -    | -                 |
| 2-Hydroxiaphosphonoessigsäure                       | -      | -      | -      | -                 | -                 | -      | -      | -    | -    | -    | -    | 2,4  | -    | -    | -                 |
| Oligomaleinphosphonsäure                            | -      | -      | -      | -                 | -                 | -      | -      | -    | -    | -    | -    | -    | 3,0  | -    | -                 |
| Phosphinoacrylsäure                                 | -      | -      | -      | -                 | -                 | -      | -      | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -    | -                 |
| 2-Phosphonobutan-1,2,4-tricarbonsäure               | -      | -      | -      | -                 | -                 | -      | -      | -    | -    | -    | -    | -    | -    | 1,5  | -                 |
| pH-Wert                                             | 1,5    | 1,4    | 1,2    | 1,8               | 2,0               | 1,3    | 1,5    | 1,2  | 1,3  | 1,2  | 1,2  | 1,2  | 1,1  | 1,5  | 1,8               |
| Korrosionsschutz <sup>8)</sup>                      | n.i.O. | n.i.O. | n.i.O. | 1,5 <sup>8)</sup> | 1,5 <sup>8)</sup> | n.i.O. | n.i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | i.O. | 1,5 <sup>8)</sup> |

1.) Ähnliche Ergebnisse werden mit H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> und H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> erhalten

2.) Poly-(5-Vinyl-2-hydroxybenzyl)-N-methylglucamin, ca. 30% Festkörper

3.) Wässrige Kieselsäuresuspension, ca. 12% Festkörper

4.) (Meth)acrylatcopolymer aus C1- bis C4-Estern der (Meth)acrylsäure mit N-Alkylolacrylamid-Gruppen, ca. 46,5% Festkörper, Viskosität 36 mPa · s/25°C, MFT 15°C

5.) Selbstvernetzende nichtionische Acrylharz-Dispersion mit N-Alkylolacrylamid-Gruppen und freien Carboxylgruppen, ca. 45,5% Festkörper, Viskosität 600 mPa · s/25°C, Tg 33°C

6.) Wachseulsion auf Basis Polyethylen und Paraffinen, ca. 40% Festkörper

7.) Weitere verwendete Organophosphonsäuren waren z. B.: 1,2-Diaminopropanetrakis(methylenphosphonsäure), Die-

thylentriaminpentakis(methylenphosphonsäure), Ethylendiamin-tetrakis(methylenphosphonsäure), N-Carboxymethan-1-aminoethan-1,1-diphosphonsäure

8.) Prüfung nach DIN 50021 SS, Weißrostbefall < 5 Flächen-% nach 100 h

9.) Zusätzliche Beschichtung mit PURIPA-Coil-Coating-Decklack, 20 µm, Prüfung nach DIN 50021 ESS, Unterwanderung am Prüfritz in mm

In der Tabelle 1 aufgeführten Beispiele 1 bis 3 sowie 6 und 7 sind nicht erfindungsgemäß, sie zeigen auf verzinktem Stahl bei der Prüfung nach DIN 50021 SS nach etwa 100 Stunden bereits signifikanten Weißrostbefall. Die Beispiele 4, 5 und 15 zeigen gute Ergebnisse des Korrosionsschutzes auf Aluminium, die Beispiele 8 bis 14 zeigen gute Ergebnisse des Korrosionsschutzes auf verzinktem Stahl.

#### Patentansprüche

1. Chromfreies wässriges Korrosionsschutzmittel zur einstufigen Beschichtung von metallischen Substraten enthaltend
  - a) 0,5 bis 100 g/l Hexafluoroanionen des Titan(IV) Silicium(IV) und/oder Zircon(IV)
  - b) 0 bis 100 g/l Phosphorsäure
  - c) 0 bis 100 g/l einer oder mehrerer Verbindungen des Cobalts, Nickels, Vanadiums, Eisens, Mangans, Molybdäns oder Wolframs
  - d) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren filmbildenden organischen Polymers oder Copolymers
  - e) 0,1 bis 10 Gew.-% einer Organophosphonsäure
  - f) ggf. weitere Hilfs- und Zusatzstoffe.
2. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende (Co)polymer ausgewählt ist aus Epoxidharzen, Styrolcopolymeren, Butadien-copolymeren, Polyurethanen, Melaminharzen, (Meth)acrylatpolymeren oder deren Mischungen.
3. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das/die filmbildende(n) (Co)polymere(n) vernetzungsfähige funktionelle Gruppen enthält/enhalten.
4. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es zusätzlich ein Vernetzungsmittel enthält.
5. Korrosionsschutzmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es als weiteren Zusatzstoff 0,1 bis 30 Gew.-% eines Leitfähigkeitspigmentes und/oder eines weiteren anorganischen Hilfsstoffes enthält.
6. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitfähigkeitspigment ausgewählt wird aus Ruß, Graphit, Molybdändisulfid, dotiertem Bariumsulfat, Eisenphosphid, Vanadiumcarbid, Titannitrid.
7. Korrosionsschutzmittel nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Leitfähigkeitspigment oder der weitere anorganische Hilfsstoff einen mittleren Teilchendurchmesser von 0.005–5 µm, vorzugsweise 0.05 bis 2.5 µm hat.
8. Korrosionsschutzmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteres Zusatzmittel Umformhilfsmittel auf der Basis von natürlichen oder synthetischen Wachsen, z. B. Polyethylen-, Polytetrafluorethylen-Wachse und/oder Wachsen oder Wachsderivaten enthalten.
9. Korrosionsschutzmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es einen pH-Wert im Bereich von 0.5 bis 4,0 vorzugsweise von 0.7 bis 2.5 aufweist.
10. Verfahren zur korrosionsschützenden Behandlung von (ggf. metallisch beschichtetem) Stahl oder Aluminium oder dessen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, daß
  - a) die Oberfläche des Metalls für eine Zeitdauer zwischen 0.5 und 60 Sekunden mit einem Korrosionsschutzmittel nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche in Kontakt gebracht wird
  - b) das überschüssige Korrosionsschutzmittel ggf. von der Oberfläche entfernt wird und
  - c) durch geeignete Wärmezufuhr das behandelte Substrat innerhalb eines Zeitraums von 1 bis 120 Sekunden auf Peak-Metal-Temperaturen zwischen 50°C und 150°C erwärmt wird, wobei gleichzeitig eine Vernetzung des polymeren Films und seine Verankerung auf der Metalloberfläche stattfindet.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die metallische Beschichtung des Stahls ausgewählt ist aus Schmelztauch-Verzinkung, Legierungs-Verzinkung, elektrolytische Verzinkung, Verkupferung, Vernickelung oder Aluminierung.
12. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Korrosions-Schutzmittel durch Fluten/Abquetschen, Spritzen/Abquetschen, geeignete Abstreifer- oder Walzenapplikationen auf die Werkstückoberfläche aufgebracht wird.
13. Stahl- oder Aluminiumband, beschichtet nach einem Verfahren gemäß Anspruch 10 bis 12, gekennzeichnet durch eine flächenbezogene Masse der Schicht zwischen 0.1 und 5, vorzugsweise zwischen 0.5 und 2.0 g/m<sup>2</sup>.
14. Verfahren zur Korrosionsschützenden Behandlung von Aluminium oder dessen Legierungen nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Korrosionsschutzmittel gemäß Anspruch 1 bis 9 keine Organophosphonsäure enthält.
15. Stahl- oder Aluminiumband, beschichtet nach einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Beschichtung im Coil-Coating Verfahren die Lackgrundierung (Primer) entfällt.